



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

#4
D.G.
4-10-02

Aktenzeichen: 100 64 889.4

Anmeldetag: 23. Dezember 2000

Anmelder/Inhaber: AGFA-GEVAERT N.V., Mortsel/BE

Bezeichnung: Aufzeichnungsmaterial mit negativ arbeitender, strahlungsempfindlicher Schicht, die Zusätze zur Förderung der Entwickelbarkeit enthält

IPC: G 03 F 7/016

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Juli 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Surke

Aufzeichnungsmaterial mit negativ arbeitender, strahlungsempfindlicher Schicht, die Zusätze zur Förderung der Entwickelbarkeit enthält

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Aufzeichnungsmaterial mit einem dimensionsstabilen, flächigen Träger und einer negativ arbeitenden, strahlungsempfindlichen Schicht, die ein Diazoniumsalz und ein organisches polymeres Bindemittel enthält. Es ist insbesondere für die Herstellung von Offsetdruckplatten vorgesehen.

10 Aufzeichnungsmaterialien der genannten Art sind bekannt. Ihre strahlungsempfindliche Schicht enthält als lichtempfindliche Komponente bevorzugt Diazoniumsalze. Üblicherweise handelt es sich hier um Kondensationsprodukte von aromatischen Diazoniumsalzen (beispielsweise Diphenylamin-4-diazoniumsalzen) und einer Carbonylkomponente (üblicherweise Formaldehyd).

15 Weiterentwicklungen dieser Systeme gehen in Richtung auf eine erhöhte Lichtempfindlichkeit oder eine Verbesserung der Auflagenstabilität. Dabei ist die Balance zu wahren zwischen der Aufentwickelbarkeit des bildmäßig bestrahlten Aufzeichnungsmaterials (schnelle Löslichkeit der Komponenten, gute Entwicklerlebensdauer) und der Resistenz der fertigen Offsetdruckplatte im Druck (erreichbare Auflagenhöhe, Empfindlichkeit gegenüber Chemikalien, Farbannahme).

20 Druckplatten mit guten Druckeigenschaften, insbesondere mit einer hohen Auflagenbeständigkeit, werden beispielsweise erhalten, wenn die Bindemittel in der Schicht eine hohe Glas-Übergangstemperatur aufweisen. Aufzeichnungsmaterialien, die sich besonders leicht und schnell mit wäßrig-alkalischen Entwicklern entwickeln lassen, enthalten als Bindemittel Polymere auf der Basis von Polyvinylbutyralen, die mit Carboxygruppen modifiziert sind (EP-A 152 819 = US-A 4 631 245), von Polyurethanen, die mit Carboxygruppen modifiziert sind
25 (EP-A 563 990) oder von Polyacrylaten, die entsprechende Anteile an Acryl- oder
30 Methacrylsäure-Einheiten aufweisen (DE-A 35 03 115). Die genannten

Bindemittel sind aufgrund ihres Gehalts an Carboxygruppen relativ polar, so daß auch die gesamte Schicht polare Eigenschaften hat. Das wiederum führt häufig dazu, daß beim Drucken die Druckfarbe schlechter angenommen wird oder daß eine Wechselwirkung von Druckchemikalien mit der Schicht auftritt. Beides ist naturgemäß unerwünscht.

Neben Bindemitteln mit Carboxygruppen sind auch solche mit Sulfonatgruppen bekannt. Zwischen den Sulfonatgruppen des Bindemittels und den Diazoniumgruppen der lichtempfindlichen Komponente bilden sich dann Ionenpaare. Aufzeichnungsmaterialien, in denen von dieser Wechselwirkung Gebrauch gemacht wird, sind beispielsweise in der WO 96/10217 und der WO 98/34158 beschrieben. Nachteilig ist daran, daß zwei entgegengesetzt geladene Polyelektrolyte zusammengebracht werden müssen, was unter Umständen zur vollständigen Ausfällung führen kann.

15

Die Lichtempfindlichkeit läßt sich durch chemische Modifizierung der Diazoniumsalze erhöhen. So kann die Art der Anionen variieren. Es können funktionelle Gruppen darin eingeführt oder andere kondensierbare Carbonylverbindungen zu deren Herstellung verwendet werden. So sind Diazoniumsulfonate schwerer löslich in Wasser als Diazoniumchloride oder -bromide und bewirken gleichzeitig eine gesteigerte Lichtempfindlichkeit der damit hergestellten Schicht (US-A 3 867 147). Polymere Diazoharze mit größeren unpolaren Brückengruppen führen zu Schichten mit einer gesteigerten Lichtempfindlichkeit. Die damit hergestellten Druckplatten zeigen gleichzeitig gute Druckeigenschaften, insbesondere eine gute Farbannahme, und erreichen eine recht hohe Druckauflage. Es besteht jedoch eine negative Korrelation zwischen der Lichtempfindlichkeit und der Entwickelbarkeit, d.h. der Löslichkeit der Diazoharze im Entwickler. Diazoniumverbindungen mit größeren Anionen (organischen Sulfonaten usw.) oder größeren Brückengruppen zwischen den einzelnen Diazoniumgruppen haben eine erhöhte Lichtempfindlichkeit, sind dabei jedoch deutlich schlechter

20

25

30

löslich in üblichen wäßrig-alkalischen Entwicklern. Als Folge davon ist der Entwickler weniger ergiebig und muß schneller ersetzt werden.

5 Um die Löslichkeit der Diazoniumharze im Entwickler zu verbessern, wurden der Schicht anionische, kationische oder neutrale Tenside zugesetzt. Die Tenside erhöhen die Löslichkeit der Schicht insgesamt, d.h. sie verbessern die sogenannte Grundlöslichkeit. Sie wirken jedoch auch als Weichmacher, so daß die druckenden Bereiche in der fertigen Druckplatte weniger beständig sind. Als Folge davon geht die erreichbare Druckauflage zurück. Darüber hinaus mischen sich in manchen Fällen die Tenside nicht ausreichend mit der umgebenden Matrix. Sie reichern sich dann an der Oberfläche der Schicht an, wo sie beim Drucken die Farbannahme beeinträchtigen.

10 Die Tenside sind in der Regel solche, die auch in Entwicklerformulierungen vorhanden sein können. So können beispielsweise im Entwickler vorhandene Sulfonat-Tenside mit dem Diazoniumharz der Schicht in Wechselwirkung treten und so die Entwickelbarkeit der Schichten fördern. Tenside im Entwickler sind allerdings weniger effektiv als solche in der Schicht, denn sie müssen erst in die Schicht eindiffundieren, um ihre Wirkung zu entfalten. Dazu ist eine bestimmte Zeitspanne notwendig.

20 Bestimmte Farbpigmentdispersionen sind ebenfalls geeignet, die Löslichkeit der Schicht zu erhöhen. Diese Dispersionen enthalten allgemein im Entwickler lösliche Bindemittel (EP-A 778 497 und EP-A 1 043 627). Lösliche Farbstoffe sind dagegen oft von ihrer Farbgebung und ihrem Ausblutungsverhalten wenig vorteilhaft.

25 Es bestand daher nach wie vor die Aufgabe, strahlungsempfindliche Schichten mit Diazoniumharzen so zu modifizieren, daß sie eine hohe Lichtempfindlichkeit und zugleich eine gute Entwickelbarkeit zeigen. Die Schichten sollen darüber hinaus in den fertigen Druckplatten gute Druckeigenschaften besitzen, d.h. die

30



Schichten sollen eine hohe Resistenz gegen den beim Drucken verwendeten Chemikalien aufweisen, eine gute Farbannahme zeigen und eine hohe Druckauflage ermöglichen.

- 5 Gefunden wurde nunmehr, daß sich die Aufgabe lösen läßt, wenn die Schicht ein Sulfobetain als Tensid enthält.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Aufzeichnungsmaterial mit einem dimensionsstabilen, flächigen Träger und einer negativ arbeitenden, strahlungsempfindlichen Schicht, die ein Diazoniumsalz und ein polymeres Bindemittel enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schicht ein Sulfobetain enthält.

- 15 In einer besonderen Ausführungsform enthält die strahlungsempfindliche Schicht daneben noch eine Kombination aus einem polymerisierbaren Monomer oder Oligomer und einem Photopolymerisationsinitiator.

- 20 Überraschenderweise wurde gefunden, daß Sulfobetaine die Entwickelbarkeit der Schicht generell verbessern, unabhängig von der Art der darin enthaltenen Diazoniumharze.

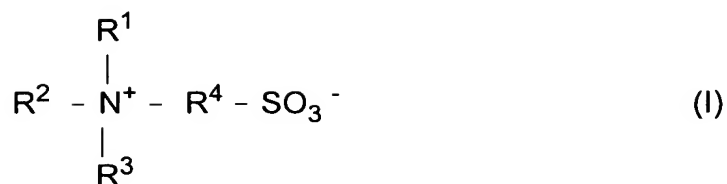
- 25 Sulfobetaine sind zwitterionische Moleküle, die ein Anion und ein Kation im gleichen Molekül aufweisen. Zwitterionische Strukturen sind prinzipiell bekannt. Sie kommen beispielsweise bei Aminosäuren vor, doch existiert die zwitterionische Struktur bei diesen praktisch nur am isoelektrischen Punkt, d.h. nur bei einem bestimmten pH-Wert. Solche Verbindungen sind wenig brauchbar in Formulierungen, die zur Herstellung von Druckplatten dienen sollen, denn dabei werden üblicherweise leicht saure Beschichtungslösungen eingesetzt. Die Entwicklung der bildmäßig bestrahlten Platte findet dann im alkalischen Medium statt. Will man also die zwitterionische Struktur von bestimmten Molekülen ausnutzen, so sollte diese unabhängig vom pH-Wert existent sein. Dies ist bei
- 30

den Sulfobetainen der Fall. Sie enthalten eine gleiche Anzahl von Sulfonatgruppen und von quartären Ammoniumgruppen, so daß sich die elektrischen Ladungen intern kompensieren.

5 Der große Vorteil dieser Produktklasse ist, daß die Sulfonatgruppe der eingesetzten Komponente eine starke Wechselwirkung zum Diazoniumion ausbilden kann, wie dies auch in lichtempfindlichen Diazoharzen bekannt ist. Gleichzeitig wird das Diazoharz aber nicht so stark in eine sehr schwer lösliche Form überführt, wie bei Verwendung von einem organischen Sulfonat (z. B. Naphthalinsulfonat), sondern
10 eine kationische Funktion des ursprünglichen Sulfobetains ist weiter vorhanden und dient somit weiter einer guten Löslichkeit des strahlungsempfindlichen Harzes. Auf diesem Wege lassen sich besonders hochmolekulare Versionen von Diazoharzen und solche mit unlöslichen unpolaren Brückenmolekülen (4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether) intermediär in der Plattenformulierung in eine
15 deutlich besser lösliche Version bei konstant guter Lichtempfindlichkeit überführen. Prinzipiell ist es auch möglich, bei der Herstellung der mit organischen Sulfonaten umgesetzten Diazoharze das Sulfobetain bereits als Gegenion zuzugeben.

20 Bei der Herstellung von Sulfobetainen kann man beispielsweise von Propansulton (das ist der innere Ester der 3-Hydroxy-propansulfonsäure) ausgehen, das dann mit einem geeigneten Nucleophil (zweckmäßigerweise ein tertiäres Amin) zum gewünschten Sulfopropylbetain umgesetzt wird. Im Gegensatz zu einer Synthese über eine nucleophile Substitution von Chloratomen am Ausgangs-
25 produkt lassen sich so komplett salzfreie Produkte erhalten.

Allgemein entsprechen die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeigneten Sulfobetaine der folgenden Formel I



5

worin

R^1 bis R^3 gleich oder verschieden sind und gegebenenfalls substituierte und/oder ein- oder mehrfach ungesättigte, acyclische oder isocyclische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen darstellen, worin einzelne oder mehrere Methylengruppen ersetzt sein können durch -O-, -S-, -NH-, -CO-NH- und/oder -O-CO-NH-Gruppen und im Falle der acyclischen Reste jeweils zwei davon miteinander zu einem gesättigten oder ungesättigten Ring verbunden sein können, und

10

15

R^4 eine gegebenenfalls substituierte ($C_1 - C_6$)Alkandiylgruppe darstellt.

Von den Resten R^1 bis R^3 ist bevorzugt mindestens einer ein Methylrest. Wenn zwei der Reste R^1 bis R^3 zu einem Ring verbunden sind, dann enthält dieser Ring allgemein 5 bis 7 Ringglieder. Besonders bevorzugt handelt es sich um einen Morpholinium- oder Pyridiniumring. R^4 ist bevorzugt ein gegebenenfalls substituierter Ethan-1,2-diyl-, Propan-1,3-diyl- oder Butan-1,4-diyl-Rest.

20

Die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind beispielsweise ($C_1 - C_6$)-Alkylgruppen, ($C_6 - C_{10}$)Arylgruppen, Hydroxygruppen, Mercaptogruppen und/oder Halogenatome (speziell Fluor-, Chlor- oder Bromatome).

25

Der Anteil der Sulfobetaine beträgt allgemein 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht.

30

Sulfobetaine sind bereits bekannt. So sind in der EP-A 343 576 polymere Bindemittel für magnetische Aufzeichnungsmaterialien (das sind insbesondere



5 Magnetbänder) offenbart, die Sulfobetain-Gruppen enthalten. Beispielsweise handelt es sich um Polyester, Polyurethane, Vinylchlorid-Copolymere, Vinylidenchlorid-Copolymere, Acrylharze, Butadien/Acrylnitril-Copolymere oder Styrol/Butadien-Copolymere, die jeweils Sulfobetain-Gruppen kovalent gebunden enthalten. Die Bindemittel bekommen dadurch eine größere Affinität zum Magnetpulver. Dieses läßt sich dann feiner verteilen in der magnetisierbaren Schicht.

10

Ein mehrschichtiges photographisches Aufzeichnungsmaterial mit einer Silberhalogenidschicht und mindestens einer hydrophilen Kolloid-Hilfsschicht, die a) ein anionisches oberflächenaktives Mittel, b) mindestens ein weiteres oberflächenaktives Mittel, das ein Betain, ein N-Oxid oder ein Amid sein kann, und c) dispergierte Tröpfchen eines nicht wassermischbaren, hochsiedenden Lösemittels, eines Polyvinyl-Latex und/oder einer deionisierten Gelatine enthält. Das Betain ist beispielsweise 2-Dimethylstearylammmonium-ethansulfonat.

15

Die strahlungsempfindliche Schicht kann mit bekannten Farbstoffen und/oder Pigmenten angefärbt werden, wobei die Absorptionsbande von Farbstoff oder Pigment möglichst wenig mit der Absorptionsbande des Diazoharzes überlappen sollte. Die Farbpigmente können als Anteigung in einem Bindemittel (das in den nachfolgenden Beispielen verwendete Renolblau ist eine solche Anteigung) oder in Form einer speziell hergestellten Dispersion eingebracht werden. Lösliche Farbstoffe haben den Vorteil, daß sie im Beschichtungslösungsmittel, oft auch im Entwickler löslich sind.

20

25

Die strahlungsempfindliche Komponente in der negativ arbeitenden strahlungsempfindlichen Schicht ist ein Diazoniumsalz oder eine Kombination aus einem Diazoniumsalz mit einem polymerisierbaren Monomer oder Oligomer und einem Photopolymerisationsinitiator. Als polymere Bindemittel können die in solchen Gemischen allgemein üblichen verwendet werden.

30



5

Das lichtempfindliche Diazoniumsalz ist vorzugsweise ein Kondensationsprodukt eines aromatischen Diazoniumsalzes. Derartige Kondensationsprodukte sind u.a. aus der DE-A 12 14 086 (= US-A 3 235 384) bekannt. Sie werden im allgemeinen durch Kondensation einer mehrkernigen aromatischen Diazoniumverbindung, vorzugsweise von substituierten oder unsubstituierten Diphenylamin-4-diazoniumsalzen mit aktiven Carbonylverbindungen, bevorzugt Formaldehyd, in stark saurem Medium, bevorzugt konzentrierter Phosphorsäure, hergestellt.

10

In den US-A 3 867 147 und 4 021 243 sind Kondensationsprodukte beschrieben, die zusätzlich durch Kondensation entstandene Einheiten enthalten, die von Diazoniumsalzgruppen frei sind und vorzugsweise von aromatischen Aminen, Phenolen, Phenolettern, aromatischen Thioethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen heterocyclischen Verbindungen oder organischen Säureamiden abgeleitet sind.

15

20

Das Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt enthält somit bevorzugt wiederkehrende Einheiten $R-N_2X$, die durch Zwischenglieder miteinander verbunden sind, die von kondensationsfähigen Carbonylverbindungen, insbesondere Formaldehyd, abgeleitet sind, wobei R ein mindestens zwei Benzolringe enthaltender aromatischer Rest und X ein Anion ist. Das Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt kann auch aus wiederkehrenden Einheiten $A-N_2X$ und B bestehen, die durch Zwischenglieder, vorzugsweise Methylengruppen miteinander verbunden sind, die von kondensationsfähigen Carbonylverbindungen abgeleitet sind, wobei A der Rest einer mit Formaldehyd kondensationsfähigen aromatischen Diazoniumverbindung und B der Rest einer von Diazoniumgruppen freien, mit Formaldehyd kondensationsfähigen Verbindung, insbesondere eines aromatischen Amins, eines Phenols, Phenoletthers, aromatischen Thioethers, eines aromatischen Kohlenwasserstoffs, einer aromatischen heterocyclischen Verbindung oder eines organischen Säureamids ist. Außerdem kann es ein Produkt mit wiederkehrenden Einheiten $A-N_2X$ und B sein, die durch zweibindige, von einer kondensationsfähigen Carbonylverbindung

25

30

abgeleitete Zwischenglieder verbunden sind. Die Diazoniumsalzeinheiten $A-N_2X$ leiten sich bevorzugt von Verbindungen der Formel II



5 ab, wobei

p eine ganze Zahl von 1 bis 3,

R^1 einen aromatischen Rest mit mindestens einer zur Kondensation mit aktiver Carbonylverbindung befähigten Position,

R^2 eine Einfachbindung oder eine der Gruppen:

10

$-(CH_2)_q-NR^4-$,

$-O-(CH_2)_r-NR^4-$;

$-S-(CH_2)_r-NR^4-$,

$-S-CH_2-CO-NR^4-$,

$-O-R^5-O-$,

15

$-O-$,

$-S-$ oder

$-CO-NR^4-$

worin

q eine Zahl von 0 bis 5,

20

r eine Zahl von 2 bis 5,

R^4 Wasserstoff, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 12 C-Atomen oder eine Arylgruppe mit 6 bis 12 C-Atomen und

R^5 eine Arylengruppe mit 6 bis 12 C-Atomen ist, und

25

R^3 einen gegebenenfalls substituierten $(p+1)$ -wertigen Benzolrest und

X ein Anion

bedeuten.



Der (p+1)-wertige Benzolrest ist bevorzugt mit (C₁-C₄)Alkoxy- oder (C₁-C₆)-Alkylgruppen substituiert. p ist bevorzugt 1, was bedeutet, daß R³ bevorzugt eine gegebenenfalls substituierte Phenylengruppe ist.

- 5 Das Anion X ist vorzugsweise Chlorid, Sulfat, Phosphat, ein gegebenenfalls substituiertes Alkansulfonat mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. das Methansulfonat, *para*-Toluolsulfonat, Mesitylensulfonat oder ein Aminoalkansulfonat, wie es in der EP-A 224 162 beschrieben ist. Wenn das (C₁-C₄)Alkansulfonat substituiert ist, dann bevorzugt mit Amino- oder Alkoxygruppen.

10



Bevorzugt werden Kondensationsprodukte, die sich von gegebenenfalls substituierten Diphenylamin-4-diazoniumsalzen, insbesondere von 3-Methoxydiphenylamin-4-diazoniumsalzen, ableiten und von diesen die leicht zugänglichen Kondensationsprodukte mit Formaldehyd. Die gegebenenfalls vorhandenen

15

Substituenten sind bevorzugt (C₁-C₄)Alkoxy- oder (C₁-C₆)Alkylgruppen. Die Kondensation kann vor allem in konzentrierter Schwefel-, Phosphor- oder Methansulfonsäure, insbesondere in Phosphorsäure durchgeführt werden. Im letzteren Fall kann das Kondensationsprodukt als Rohkondensat eingesetzt werden, d.h. die bei der Kondensation anfallende etwa 50 gew.-%ige Lösung in

20



Phosphorsäure kann direkt verwendet werden. Das hat den Vorteil, daß die zur Stabilisierung des Kondensationsprodukts im Gemisch bevorzugte Phosphorsäure bereits vorhanden ist. Zur Stabilisierung sind auch Schwefelsäure, Methansulfonsäure, *para*-Toluolsulfonsäure oder Citronensäure geeignet. Ein Überschuß an Säure ist häufig vorteilhaft, so daß auch zusätzlich zu der im Rohkondensat enthaltenen noch mehr Phosphorsäure zugesetzt werden kann.

25

Als Bindemittel sind vor allem Polymere mit Vinylalkohol-Einheiten geeignet. Polyvinylalkohole und Polyvinylacetale, die noch freie Hydroxygruppen aufweisen, sind besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch andere hydroxygruppenhaltige Polymere, wie Epoxyharze oder Homo- oder Copolymere mit Hydroxyalkyl-(meth)acrylat-Einheiten. Um die Bindemittel für die Zwecke der

30

vorliegenden Erfindung brauchbar zu machen, werden sie durch Umsetzung mit einem intramolekularen Di- oder Polycarbonsäureanhydrid alkalilöslich gemacht. Prinzipiell geeignet sind sowohl aliphatische oder cycloaliphatische wie auch aromatische oder heteroaromatische intramolekulare Di- oder Polycarbonsäureanhydride. Von den (cyclo)aliphatischen Di- oder Polycarbonsäureanhydriden sind Maleinsäureanhydrid, Dimethylmaleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid oder Camphersäureanhydrid zu nennen. Besonders bevorzugte aromatische Anhydride sind Phthalsäureanhydrid oder Trimellitsäureanhydrid. Geeignet sind aber auch Naphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid oder -1,8-dicarbonsäureanhydrid und heteroaromatische Säureanhydride wie Furan- oder Thiophen-2,5-dicarbonsäureanhydrid. Umsetzungsprodukte mit aromatischen Carbonsäureanhydriden führen zu Druckplatten mit einer besseren Haltbarkeit, so daß eine höhere Druckauflage erreicht werden kann. Aromatische und heteroaromatische Carbonsäureanhydride sind aus diesem Grunde gegenüber den aliphatischen oder cycloaliphatischen bevorzugt. Durch die Umsetzung mit dem Carbonsäureanhydrid hat das polymere Bindemittel allgemein eine Säurezahl von 20 bis 200, bevorzugt von 50 bis 150, besonders bevorzugt 55 bis 120. Sein mittleres Molekulargewicht M_w liegt allgemein bei 10.000 bis 300.000, bevorzugt bei 20.000 bis 200.000. Als besonders günstig hat es sich erwiesen, die Umsetzung des Hydroxygruppen enthaltenden polymeren Bindemittels mit den aromatischen Di- oder Polycarbonsäureanhydriden in Gegenwart einer organischen oder anorganischen Base, wie Triethylamin oder Natriumcarbonat, auszuführen.

Des weiteren können die oben beschriebenen Bindemittel in einem Bereich bis 50 Gew.-% Anteil am Gesamtgewicht aller Bindemittel (P), bevorzugt 40 Gew.-%, mit anderen carboxy-funktionalisierten Polymeren gemischt und in die lichtempfindliche Schicht eingesetzt werden. Dies hat den besonderen Vorteil, daß dadurch viele kommerziell und preiswert erhältliche säuregruppenhaltige Polymere eingesetzt werden können. Hier sind im besonderen als mögliche Zusätze zu nennen: Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydride (diese nach

anschließender Teilverseifung zu den entsprechenden Halbestern) – Polyurethane, Polyester oder Polyether mit Carboxylgruppen, so daß die Anforderungen an Molekulargewicht und Säurezahl in den gleichen Grenzen, wie bei den oben beschriebenen Polymeren auf Polyolbasis erfüllt werden.

5

Das nur gegebenenfalls vorhandene polymerisierbare Monomer oder Oligomer ist allgemein eine ethylenisch ungesättigte Verbindung, bevorzugt ein Ester oder Amid der Acryl-, Methacryl-, Fumar- oder Maleinsäure. Von diesen sind wiederum die Verbindungen mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung bevorzugt. Dazu gehören beispielsweise die Ester der genannten Säuren mit Alkandiolen, Poly- oder Oligoethylenglykolen, Poly- oder Oligopropylenglykolen, Poly- oder Oligobutylenglykolen und anderen bifunktionellen nieder- oder hochmolekularen organischen Diolen. Besonders geeignet sind die Ester von mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Trimethylolethan bzw. -propan, Pentaerythrit, Isocyanursäure, deren ethoxylierten oder propoxylierten Derivaten, sowie Dimere oder Oligomere dieser Verbindungen. Ein möglichst hoher Veresterungsgrad ist dabei vorteilhaft. Ebenfalls verwendbar sind Amide, beispielsweise die Verbindungen, die formal bei der Umsetzung von Ethylendiamin oder dessen Oligomeren mit den beschriebenen Säuren entstehen. Der Anteil der polymerisierbaren Monomere und/oder Oligomere beträgt etwa 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt etwa 10 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht:

10

15

20

25

30

Als Photopolymerisationsinitiatoren, die unter Einwirkung von aktinischer Strahlung, insbesondere sichtbarem oder UV-Licht, die Polymerisation des polymerisierbaren Monomers oder Oligomers einleiten, kommen je nach gewünschtem Sensibilisierungsbereich unterschiedliche Materialien zum Einsatz. Soll das lichtempfindliche Material für den im Offsetdruck üblichen nahen UV-Bereich (350 bis 420 nm) empfindlich sein, so werden andere Photoiniatorsysteme verwendet, als wenn im sichtbaren Spektralbereich, beispielsweise mit Laserstrahlung, belichtet werden soll.



Die im nahen UV-Bereich zu belichtenden Photoinitiatoren sollen Licht im Bereich zwischen ca. 250 und 500 nm unter Ausbildung von Radikalen absorbieren. Beispiele sind Acyloine und deren Derivate, wie Benzoin, Benzoinalkylether, vicinale Diketone und deren Derivate, z. B. Benzil, Benzilacetale wie Benzildimethylketal, Fluorenone, Thioxanthone, Mehrkernchinone, Acridine und Chinoxaline, ferner Trichlormethyl-s-triazine, 2-Halogenmethyl-4-vinyl-[1,3,4]oxadiazol-Derivate, mit Trichlormethylgruppen substituierte Halogenoxazole, Trihalogenmethylgruppen enthaltende Carbonylmethylenheterocyclen und Acylphosphinoxid-Verbindungen. Die Photoinitiatoren lassen sich auch in Kombination miteinander oder mit Cointiatoren bzw. Aktivatoren verwenden, z. B. mit Michlers Keton oder einem Derivat davon oder mit einem 2-Alkyl-anthrachinon. Bei den besonders für Bestrahlung im sichtbaren Bereich eingesetzten Photoinitiatoren kommen meist Gemische aus Metallocenen, photoreduzierbaren Farbstoffen, photolytisch spaltbaren Verbindungen mit Trihalogenmethylgruppen und gegebenenfalls weiteren Initiator- und Farbstoffbestandteilen in Frage, wie sie in der EP-A 364 735 beschrieben sind. Die Metallocen-Komponente besteht aus verschiedenartig substituierten Cyclopentadienyl-Komplexen des Titans oder Zirkoniums. Als photoreduzierbare Farbstoffe können Xanthen-, Benzoxanthen-, Benzothioxanthen-, Thiazin-, Pyronin-, Porphyrin- oder Acridin-Farbstoffe verwendet werden. Bei den Trihalogenmethyl-Cointiatoren haben sich besonders die bekannten Triazin-Derivate mit Brom oder Chlor als Halogen bewährt. Außerdem enthält der Initiator zur Steigerung der Empfindlichkeit im nahen UV-Bereich z. B. Acridin-, Phenazin- oder Chinoxalin-Derivate und im sichtbaren Bereich z. B. Dibenzalacetone oder Cumarine.

Die Menge des Photoinitiators bzw. der Initiatorkombination beträgt im allgemeinen etwa 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt etwa 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht.

Die photopolymerisierbare Schicht kann darüber hinaus Stabilisatoren zur Unterdrückung von thermischer Polymerisation, Weichmacher oder andere Hilfsstoffe zur Verbesserung der mechanischen oder reprographischen Qualität enthalten. Dabei ist grundsätzlich zu beachten, daß die beigefügten Stoffe keinen
5 übergroßen Anteil des für die Polymerisation notwendigen aktinischen Lichtes absorbieren und dadurch die praktische Lichtempfindlichkeit herabsetzen.

Um die Evakuierungszeiten im Vakuum-Kontaktkopierrahmen zu verkürzen, ist das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial in einer bevorzugten Ausführungs-
10 form auf der Bildseite pigmentiert oder mattiert.

Die Pigmentierungspartikel können sich in der lichtempfindliche Schicht oder einer gegebenenfalls darüber befindlichen Deckschicht befinden. Das Material, mit dem die Pigmentierung erreicht wird, ist allgemein anorganischer Art und
15 praktisch unlöslich in Wasser. Die mittlere Korngröße der Pigmentierungspartikel beträgt allgemein 0,1 bis 20,0 µm, bevorzugt 1,0 bis 15,0 µm, besonders bevorzugt 3 bis 5 µm. Der Anteil der Pigmentierungsmittel wird so gewählt, daß die Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials eine Glätte nach Bekk von < 1000 Sekunden, vorzugsweise 20 bis 250 Sekunden (bestimmt nach DIN 53 107, Verfahren A) aufweist.
20

Bevorzugte Pigmentierungsmittel sind Kieselsäureprodukte mit einer mittleren Korngröße von 3 bis 5 µm und einer Ausschlußgrenze von 15 µm. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Kieselsäureprodukte kombiniert mit einem
25 Tensid, insbesondere einem Tensid mit Siloxan-Einheiten. Der Anteil des Tensids liegt allgemein bei 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der strahlungsempfindlichen Schicht. Bevorzugt sind ferner Kieselsäureprodukte, die hydrophobiert (insbesondere mit Wachs) oder chemisch modifiziert (insbesondere mit Silanen) sind .

Als Kieselsäureprodukte werden hier synthetische Kieselsäuren und Silikate nach DIN 55 921 bezeichnet. Dementsprechend können sowohl reines SiO_2 wie auch metalloxidhaltige Kieselsäuren (z.B. Aluminiumsilikate) zur Anwendung kommen, auch wenn eine genaue Unterscheidung zwischen beiden nicht möglich ist. Daher nähert sich der Begriff "Kieselsäureprodukt" dem gebräuchlichen Ausdruck "silica", der nicht oder nicht immer zwischen Kieselsäuren und Silicaten unterscheidet. Als Kieselsäureprodukte können beispielsweise[®] Syloid-Typen der Fa. Grace, [®] Silcron von Lanco, [®] Gasil von Crosfield, OK/HK-Typen der Degussa und [®] Satintone der Engelhard-Chemie eingesetzt werden.

Unter "mittlere Korngröße" ist der 50%-Wert der kumulativen Massen- oder Volumenverteilungskurve zu verstehen, wie er in der entsprechenden DIN-Vorschrift 66 141 festgelegt ist. Die Ausschlußgrenze bezeichnet den 100%-Wert. In dieser Vorschrift sind die Grundlagen zur Darstellung von Korn-(Teilchen)-größenverteilungen dargestellt. Sie gelten für alle körnigen Stoffe, unabhängig von der Art des gemessenen Feinheitsmerkmals. Zur Bestimmung der Kennwerte liegen verschiedene Verfahren vor, wie Sedimentationsmessungen, bildanalytische Auswertung von elektronenmikroskopischen Aufnahmen, Leitfähigkeitsmessungen, Lichtstreuung etc.

Die Menge an Kieselsäureprodukt, die zur Erzielung einer Glätte nach Bekk von weniger als 1000 Sekunden, bevorzugt 20 bis 250 Sekunden, erforderlich ist, variiert stark. Abhängig ist sie von der mittleren Korngröße der Mattierungspartikel, daneben auch vom Schichtgewicht der strahlungsempfindlichen Schicht bzw. der Deckschicht sowie von der Rauigkeit der Trägeroberfläche.

Wie bereits beschrieben, können die Kieselsäurefüllstoffe in der lichtempfindlichen Schicht oder in einer darüber befindlichen Deckschicht enthalten sein. Es ist auch möglich, daß sich auf einer pigmentierten, strahlungsempfindlichen Schicht eine nicht pigmentierte, transparente Deckschicht befindet. Diese darf jedoch nicht zu dick sein, d.h. die mittlere Korngröße der Mattierungspartikel muß

größer sein als die Gesamtdicke von lichtempfindlicher Schicht und Deckschicht zusammen.

5 Anstelle der Pigmentierung kann auch eine diskontinuierliche Mattierungsschicht vorhanden sein. Sie wird nach allgemein bekannten Verfahren, insbesondere durch Aufsprühen einer entsprechenden Lösung, beispielsweise mit Hilfe einer mit sehr hohen Drehzahlen arbeitenden Sprühglocke, hergestellt. Die Lösung enthält allgemein (mindestens) ein organisches polymeres Harz, das nach dem Trocknen Erhebungen auf der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials bildet.

10

Um das Gemisch fließfähig zu machen, so daß es auf ein Trägermaterial aufgetragen werden kann, wird zweckmäßig noch ein organisches Lösemittel hinzugefügt. Allgemein sind beispielsweise Alkohole, Ketone, Ester oder Ether geeignet. Besonders günstig sind (Partial-)Ether oder Ether-Ester von Alkylen-
15 glykolen (insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol), Dialkylenglykolen oder Polyalkylenglykolen. Zu nennen sind beispielsweise Diethylenglykol-mono(C_1 - C_6)alkylether, speziell Diethylenglykol-monomethylether, -monoethyl oder -monobutylether. Um einen guten Schichtverlauf und eine gleichmäßige Schichtoberfläche zu erreichen, umfaßt das Beschichtungslösemittel vorzugs-
20 weise niedrigsiedende (Siedepunkt bei Normaldruck kleiner als 150 °C, vorzugsweise 50 bis 120 °C; Beispiele: Tetrahydrofuran, Ethylenglykol-monomethylether) wie auch hochsiedende (Siedepunkt bei Normaldruck größer als 180 °C; Beispiele: Diethylenglykol-mono(C_1 - C_6)alkylether) organische Lösemittel.

25

Als Träger eignen sich Platten, Folien oder Bänder aus Metall, Kunststoff oder Kunststoff/Metall-Laminaten, beispielsweise aus Aluminium/Polyester-Laminaten. Bevorzugt sind jedoch metallische Träger, insbesondere solche aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Die Aluminiumträger werden üblicherweise
30 mechanisch, chemisch und/oder elektrochemisch aufgeraut, bei Bedarf auch anodisch oxidiert und/oder chemisch nachbehandelt. Zur Nachbehandlung

eignen sich beispielsweise Polymere oder Polykondensate mit Phosphonsäure, Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen, die gegebenenfalls auch noch Einheiten mit basischen Gruppen (insbesondere Aminogruppen) enthalten, ferner Silikate, Phosphate, Fluoride oder Fluorokomplexe. Es können auch mehrere der genannten Behandlungsschritte kombiniert sein.

Zusätzlich kann der Träger mit einer Rückseitenbeschichtung aus einem organischen polymeren Material versehen sein (vgl. EP-A 1 031 881). Das polymere Material hat allgemein eine Glas-Übergangstemperatur von 45 °C oder mehr. Die Rückseitenbeschichtung wird allgemein kontinuierlich aufgebracht. Sie bewahrt den u.a. Träger davor, vom wäßrig-alkalischen Entwickler angegriffen zu werden, was besonders bei Aluminiumträgern von Bedeutung ist.

Das strahlungsempfindliche Gemisch kann durch Aufschleudern, Aufgießen oder nach anderen allgemein üblichen und bekannten Verfahren auf den Träger aufgebracht werden. Anschließend wird die Beschichtung getrocknet, beispielsweise in einem Umluftofen. Das Gewicht der getrockneten strahlungsempfindlichen Schicht beträgt allgemein 0,3 bis 3,0 g/m², bevorzugt 0,5 bis 2,0 g/m², besonders bevorzugt 0,6 bis 1,6 g/m².

Das strahlungsempfindliche Aufzeichnungsmaterial wird dann bildmäßig bestrahlt. Je nach Art der lichtempfindlichen Komponente kann UV-, sichtbare oder IR-Strahlung verwendet werden. Allgemein wird durch eine Filmvorlage hindurch bestrahlt. Die Vorlage wird dazu in einem Vakuum-Kontaktkopierrahmen auf die direkt auf die strahlungsempfindliche Schicht gelegt. Vor dem Bestrahlen wird die zwischen der Filmvorlage und dem Aufzeichnungsmaterial verbliebene Luft dann abgepumpt.

Nach der bildmäßigen Bestrahlung wird das Aufzeichnungsmaterial dann mit einer für Negativ-Aufzeichnungsmaterialien passenden wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt. Solche Lösungen sind bekannt und beispielsweise in der EP-

A 923 001 beschrieben. Ein besonders geeigneter Entwickler enthält mindestens eine in Wasser alkalisch reagierende Verbindung, mindestens einen Emulgator, mindestens ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel und mindestens ein Tensid. Die alkalisch reagierende Verbindung ist vorzugsweise ein Alkanolamin (insbesondere Ethanolamin, Di- oder Triethanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin oder Tris-hydroxymethyl-aminomethan), ein Hydroxid (insbesondere Alkali- oder Erdalkalihydroxide), ein Phosphat oder ein Carbonat (insbesondere Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonate oder -hydrogencarbonate). Der Anteil der alkalisch reagierenden Verbindung liegt allgemein bei 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gebrauchsfertigen Entwicklers. Dessen pH-Wert liegt allgemein bei 8 bis 13, bevorzugt 8,5 bis 11,5.

Der Emulgator ist allgemein ein Copolymer mit Einheiten aus hydrophoben Vinylverbindungen und hydrophilen, ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wobei ein Teil der Carboxygruppen des Copolymers auch noch verestert ist. Der Anteil der Emulgatoren beträgt allgemein 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 8,0 Gew.-%.

Als "mischbar mit Wasser" werden in diesem Zusammenhang solche organischen Lösemittel bezeichnet, die in der verwendeten Menge (bis zu etwa 20 Gew.-%) bei einer Temperatur, bei der Entwickler normalerweise gelagert oder verwendet werden (etwa 0 bis 60 °C), mit Wasser eine einheitliche Lösung bilden. Besonders geeignete organische Lösemittel sind Alkohole, wie Benzylalkohol, Ethylenglykol-monophenylether, 1- oder 2-Phenyl-ethanol, Glycerin oder Glycerinacetate. Der Anteil dieser Lösemittel beträgt allgemein 0,5 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,0 bis 6,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des gebrauchsfertigen Entwicklers.

Von den Tensiden eignen sich besonders die anionischen Tenside. Daneben können auch Gemische von anionischen mit nicht-ionischen oder zwitterio-

nischen Tensiden mit Erfolg eingesetzt werden. Bewährt haben sich vor allem anionische Tenside wie Alkalimetall-octylsulfate, -dodecylbenzolsulfonate, -alkylphenolethersulfate, -naphthalinsulfonate, -sulfosuccinate, und -alkyletherphosphate. Nichtionische Tenside stammen beispielsweise aus den Substanz-

5 klassen der (C₁₀-C₁₈)Fettalkoholethoxylate, der Polyethylenglykole, Ethylenoxid/Propylenoxid-(Block-)Copolymerisate und Alkylphenolethoxylate. Der Anteil der Tenside beträgt allgemein 0,2 bis 12,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 8,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 6,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Entwicklers.

10

Nach der Entwicklung heben sich die Bereiche, die später die Druckfarbe annehmen, deutlich sichtbar und kontrastreich von dem Trägermaterial ab. Der reflexionsdensitometrisch unter Verwendung eines Cyanfilters bestimmte Unterschied in der optischen Dichte zwischen dem (freigelegten) Träger und den

15 Schichtbereichen beträgt in der Regel mindestens 0,8. Durch die Farbpigmentierung wird weder der Entwicklungsprozeß beeinträchtigt noch die Druckauflage herabgesetzt. Aufgrund des hohen Kontrasts kann die so erhaltene Druckplatte, falls erforderlich, besonders leicht korrigiert werden. Noch bedeutsamer ist, daß der Anteil der druckenden Bereiche der Platte durch einen Scanner besonders

20 zuverlässig erfaßt werden kann. Aus dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial lassen sich Druckplatten herstellen, die ohne weiteres Auflagen von 250.000 bis 300.000 Drucken erreichen können.

20

25

Die folgenden Ausführungsbeispiele sollen die Erfindung erläutern. "Gt" steht darin für Gewichtsteil(e). Prozente sind Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben. Vergleichsbeispiele und Vergleichssubstanzen sind durch ein Sternchen (*) gekennzeichnet.

Beispiele:

30

Das in den Beispielen verwendete Diazoniumsalz war jeweils ein Diazoniumsalz-Polykondensationsprodukt, hergestellt aus äquimolaren Mengen 3-Methoxy-

diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether in 85%iger Phosphorsäure, isoliert als Mesitylensulfonat.

Daneben wurden die folgenden polymeren Bindemittel verwendet:

5

P 1: Ein Polyvinylbutyral mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von etwa 80.000, das 71 mol-% and Vinylbutyral-, 27 mol-% Vinylalkohol- und 2 mol-% Vinylacetat-Einheiten enthielt und in Diethylenglykol-monomethylether ("Methyldiglykol") in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat umgesetzt war mit Phthalsäureanhydrid; das in Wasser ausgefällte Umsetzungsprodukt hatte eine Säurezahl von etwa 70 mg KOH/g

10

P 2: Ein Copolymer bestehend aus Vinylpyrrolidon (19%), t-butyl-Acrylat (73%) und Acrylsäure (8%) mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 20000 und einer Dispersität von 2. Die gemessene Säurezahl des Materials lag bei 65.

15

Anfärbung:

20

D 1: ®Renolblau BG 2 HW (Clariant)
Kupferphthalocyanin/Polyvinylbutyral Vermahlung

D 2: Pigmentdispersion (13,7%) bestehend aus 6,85 Gt Heliogenblau D7490 (kupferfreies Phthalocyaninpigment der BASF AG) und 6,85 Gt P1 (s.o.) in 86,3 Gt Methylethylketon, vermahlen in einer Kugelmühle, so daß im Durchlichtmikroskop keine Teilchen mit einem Durchmesser von mehr als 3 μ m sichtbar waren

25

D 3: Victoriareinblau (Color Index No 44045)

30

Monomere und Initiator

- M1: hexafunktionelles aromatisches Urethanacrylat ([®]Ebecryl 220 von UCB Radcure)
- 5 I: 2-Benzo[1,3]dioxol-5-yl-4,6-bis-trichlormethyl-[1,3,5]triazin

Sulfobetaine:

10

- SB1 1-(3-Sulfo-propyl)-pyridinium-betain (PPS der Raschig AG)
- SB2 N,N-Dimethyl-N-(3-sulfo-propyl)-N-tetradecyl-ammoniumbetain ([®]Ralufon DM der Raschig AG)
- 15 SB3 N-(3-Dodecanoylamino-propyl)-N-(2-hydroxy-3-sulfo-propyl)-N,N-dimethyl-ammoniumbetain ([®]Ralufon CAS-OH der Raschig AG)

Tensid für Vergleichsbeispiel:

20

- T1 Octaethylenglykol-mono-octylether([®]Ralufon EN 16-80 der Raschig AG)

Tabelle 1:

| Bei- spiel | Anfär- bung | Binde- mittel | Diazoni- um- harz | Sulfo- betain | Phosph- or- säure | PADA | Mono- mer |
|---------------|----------------|--------------------|-------------------------|------------------|-------------------------|------|--------------|
| 1* | D1 0,45 | P1 2,31 | 1,54 | --- | 0,15 | 0,05 | --- |
| 2* | D1 0,45 | P1 2,23 | 1,49 | T1 0,14 | 0,15 | 0,05 | --- |
| 3 | D1 0,45 | P1 2,23 | 1,49 | SB3 0,14 | 0,15 | 0,05 | --- |
| 4 | D1 0,45 | P1 2,15 | 1,44 | SB3 0,28 | 0,14 | 0,05 | --- |
| 5 | D1 0,45 | P1 2,05 | 1,37 | SB3 0,45 | 0,14 | 0,05 | --- |
| 6 | D1 0,45 | P1 2,05 | 1,37 | SB2 0,45 | 0,14 | 0,05 | --- |
| 7 | D1 0,45 | P1 2,05 | 1,37 | SB1 0,45 | 0,14 | 0,05 | --- |
| 8* | D2 4,92 | P1 2,04 | 1,58 | --- | 0,16 | 0,05 | --- |
| 9 | D2 4,92 | P1 1,87 | 1,47 | SB3 0,29 | 0,15 | 0,05 | --- |
| 10* | D3 0,18 | P1 2,47 | 1,64 | --- | 0,16 | 0,05 | --- |
| 11 | D3 0,18 | P1 2,30 | 1,53 | SB3 0,29 | 0,15 | 0,05 | --- |
| 12 | D1 0,41 | P1/P2 1,13/1,13 | 1,51 | SB3 0,14 | 0,15 | 0,05 | --- |
| 13 | D1 0,41 | P2 2,26 | 1,51 | SB3 0,14 | 0,15 | 0,05 | --- |
| 14* | D1 0,41 | P1/P2 1,15/1,15 | 0,77 | --- | 0,08 | 0,05 | M1 0,77 |
| 15 | D1 0,41 | P1/P2 1,13/1,13 | 0,75 | SB1 0,09 | 0,08 | 0,05 | M1 0,75 |
| 16 | D1 0,41 | P1/P2 1,10/1,10 | 1,03 | SB1 0,20 | 0,10 | 0,05 | M1 0,44 |

Die Angaben beziehen sich auf Gewichtsteile pro 100. Die Differenz der Bestandteile zu 100 wird durch ein Lösemittelgemisch aus Diethylenglykolmonomethylether und Ethanol (1 : 1) aufgefüllt.

5 PADA = 4-Phenylazo-diphenylamin (= 4-Anilino-azobenzol)

10 Die in der Tabelle 1 genannten negativ arbeitenden Gemische wurden dann jeweils auf eine 300 µm dicke Aluminiumfolie aufgeschleudert, wobei die Folie vorher in verdünnter Salpetersäure aufgeraut (R_z -Wert gemäß DIN 4768: 6,0 µm), in verdünnter Schwefelsäure zwischengebeizt, anodisiert (Oxidgewicht 2,0 g/m²) und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophiliert worden war. Nach dem Trocknen (bei 100°C für 2min) hatte die negativ arbeitende Schicht ein Gewicht von 1,0 g/m².

15 Die auf diese Weise hergestellten Aufzeichnungsmaterialien wurden dann unter einer Filmvorlage in einem Vakuum-Kontaktkopierrahmen mit UV-Licht bildmäßig bestrahlt (Bestrahlungsenergie etwa 400 mJ/cm²). Anschließend wurden sie mit einem handelsüblichen wässrig-alkalischen Entwickler für Negativ-Druckplatten (Agfa EN 232) entwickelt. Die folgende Tabelle 2 zeigt die Charakteristika der
20 einzelnen Platten:

Tabelle 2:

| Beispiel | ΔE | Lichtempfindlichkeit | Druckauflage | Farbannahme |
|----------|------------|----------------------|--------------|-------------|
| 1 | 4,5 | 6,0 | 100 | 7 |
| 2 | 1,3 | 4,5 | 70 | 14 |
| 3 | 1,4 | 6,1 | 98 | 7 |
| 4 | 0,9 | 6,1 | 95 | 7 |
| 5 | 0,7 | 6,0 | 97 | 8 |
| 6 | 0,8 | 5,8 | 91 | 7 |
| 7 | 1,0 | 5,7 | 95 | 7 |
| 8 | 3,4 | 5,7 | 105 | 7 |
| 9 | 0,4 | 5,5 | 102 | 7 |
| 10 | 2,2 | 4,7 | 110 | 7 |
| 11 | 0,3 | 4,8 | 107 | 8 |
| 12 | 0,9 | 5,5 | 99 | 8 |
| 13 | 0,8 | 5,3 | 96 | 8 |
| 14 | 2,9 | 6,6 | 108 | 7 |
| 15 | 1,0 | 6,7 | 104 | 7 |
| 16 | 0,4 | 6,4 | 105 | 7 |

ΔE berechnet aus Differenz der L_{ab} -Werte von durch Tauchen und Abspülen mit der Handbrause entwickelten, nicht belichteten, Platten und dem durch mechanische Unterstützung frei entwickelten Träger (Tauchzeit 5 sec, Entwickler-temperatur 20°C)

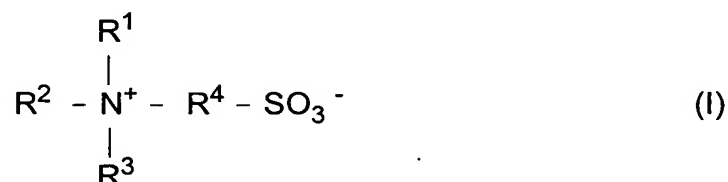
Lichtempfindlichkeit als Wert der UGRA-Keilstufe bei 50% Farbdichte einer densitometrisch (cyan-Filter) ausgemessenen Druckplatte. Belichtungsenergie 400 mJ/cm²

Druckauflage als relativer Vergleich zum Standard 1 (100%)

Farbannahme durch Test und Ausmessen der Druckbogen bis zur maximalen Farbsättigung

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial mit einem dimensionsstabilen, flächigen Träger und einer negativ arbeitenden, strahlungsempfindlichen Schicht, die ein Diazoniumsalz und ein polymeres Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht ein Sulfobetain enthält.
2. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Schicht eine Kombination aus einem polymerisierbaren Monomer oder Oligomer und einem Photopolymerisationsinitiator enthält.
3. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfobetain der folgenden Formel I



entspricht, worin

R^1 bis R^3 gleich oder verschieden sind und gegebenenfalls substituierte und/oder ein- oder mehrfach ungesättigte, acyclische oder isocyclische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 16 Kohlenstoffatomen darstellen, worin einzelne oder mehrere Methylengruppen ersetzt sein können durch -O-, -S-, -NH-, -CO-NH- und/oder -O-CO-NH-Gruppen und im Falle der acyclischen Reste jeweils zwei davon miteinander zu einem gesättigten oder ungesättigten Ring verbunden sein können, und

R^4 eine gegebenenfalls substituierte ($C_1 - C_6$)Alkandiylgruppe darstellt.

5 4. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R^1 bis R^3 ein Methylrest ist.

10 5. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß zwei der Reste R^1 bis R^3 unter Ausbildung eines fünf- bis siebengliedrigen Rings, bevorzugt eines Morpholinium- oder Pyridiniumrings, miteinander verbunden sind.

15 6. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest R^4 ist ein gegebenenfalls substituierter Ethan-1,2-diyl-, Propan-1,3-diyl- oder Butan-1,4-diyl-Rest ist.

20 7. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Sulfobetaine 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der strahlungsempfindlichen Schicht, beträgt.

25 8. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Schicht mit Farbstoffen und/oder Pigmenten angefärbt ist.

30 9. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Diazoniumsalz ein Kondensationsprodukt eines aromatischen Diazoniumsalzes ist.

10. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewicht der getrockneten strahlungs-

empfindlichen Schicht 0,3 bis 3,0 g/m², bevorzugt 0,5 bis 2,0 g/m², besonders bevorzugt 0,6 bis 1,6 g/m², beträgt.

5 11. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, das es pigmentiert oder mattiert ist.

12. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger eine Platte, eine Folie oder ein Band aus Metall, Kunststoff oder einem Kunststoff/Metall-Laminat ist.

10

13. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung besteht, wobei mindestens eine Seite des Trägers bevorzugt mechanisch, chemisch und/oder elektrochemisch aufgerauht, gegebenenfalls auch anodisch oxidiert und/oder chemisch nachbehandelt ist.

15

14. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß Träger mit einer Rückseitenbeschichtung aus polymeren Materialien versehen ist.

20

15. Verfahren zur Herstellung einer Druckform für den Offsetdruck, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 bildmäßig bestrahlt und anschließend mit einem wäßrig-alkalischen Entwickler entwickelt wird.

25

Zusammenfassung:

Aufzeichnungsmaterial mit negativ arbeitender, strahlungsempfindlicher Schicht,
die Zusätze zur Förderung der Entwickelbarkeit enthält

5

Offenbart ist ein Aufzeichnungsmaterial mit einem dimensionsstabilen, flächigen Träger, bevorzugt einem Aluminiumträger, und einer negativ arbeitenden, strahlungsempfindlichen Schicht, die ein Diazoniumsalz, ein polymeres Bindemittel und ein Sulfobetain enthält. Zusätzlich kann die Schicht noch ein polymerisierbares Monomer oder Oligomer und einen Photopolymerisationsinitiator enthalten. Die Vorderseite des Aufzeichnungsmaterials kann mattiert oder pigmentiert, die Rückseite mit einem organischen polymeren Material beschichtet. Das Sulfobetain verbessert die Löslichkeit der Diazoniumsalze in wäßrig-alkalischen Entwicklern, ohne die Beständigkeit der aus dem Aufzeichnungsmaterial hergestellten Offsetdruckplatten herabzusetzen.

10

15

20